

# 纳米 $\text{TiO}_2$ 分离富集 ICP-MS 法测定

## 河口环境样品中重金属研究

黄霄红<sup>1</sup>, 卢豪良<sup>2\*</sup>

(1. 厦门大学医学院, 福建 厦门, 361102;

2. 厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门, 361102)

**摘要:** 建立了以纳米二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 作为吸附剂填充微柱, 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测试  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  离子的分析方法. 考察了不同 pH 值、洗脱液浓度、样品流速、体积和外源干扰离子的影响, 实验结果表明在 pH 值 8~10 范围内待测离子可被  $\text{TiO}_2$  定量吸附,  $2.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  可将吸附在微柱上的待测物完全洗脱, 优化条件下本方法对溶液中  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  离子检出限分别为:  $0.02, 0.01, 0.01, 0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ , 相对标准偏差小于 2% ( $n=7$ ), 富集系数 50 倍. 对水系沉积物标准物质 (GBW 07310) 的测定值与标准值相一致, 方法具有简便、快速, 灵敏度高, 重现性好的优点, 可满足河口水体与沉积物样品中痕量金属元素定量分析的要求.

**关键词:** 纳米二氧化钛; 电感耦合等离子体-质谱; 固相萃取; 重金属

中图分类号: O657.6

文献标识码: A

文章编号: 1673-7105 (2013) 02-0035-06

## Heavy Metal Determination in Estuary Environmental Samples: Using Nanometer $\text{TiO}_2$ as Sorbent and Based on Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

HUANG Xiao-Hong<sup>1</sup>, LU Hao-Liang<sup>2\*</sup>

(1. Medical College, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China

2. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China)

**Abstract:** A new micro-column packed with nanometer  $\text{TiO}_2$  as sorbent has been developed for quantitative separation, preconcentration and determination of  $\text{Cd}$  (II),  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Pb}$  (II) and  $\text{Ni}$  (II) ions in sediment and seawater samples by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). Effects of pH, concentration and volume of elution solution, and the flowing rate, volume and interfering ions of the samples on recovery of the ions were investigated. Detection limit ( $3\sigma$ ) for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  was  $0.02, 0.01, 0.01$  and  $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. A preconcentration factor, 50, and low relative standard deviation,  $\leq 2\%$  ( $n=7$ ) values were obtained. Further, the method was verified by analyzing certified reference materials (GBW 07310) and spiked seawater samples, showing its effectiveness in the determination of heavy metal ions in estuary environment.

**Key words:** nanometer titanium oxide; inductively coupled plasma mass spectrometry; solid phase extraction; heavy metal

重金属由于无法降解, 具有累积效应, 在生态系统中会沿食物链富集, 对生态环境和人类健康构成

收稿日期: 2013-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (3100244)

作者简介: 黄霄红 (1970—), 女, 浙江龙泉人, 工程师, 硕士, 从事分析及分子生物学技术方面的研究, (E-mail) xhu@xmu.edu.cn.

通讯作者: 卢豪良 (1978—), 男, 福建寿宁人, 副教授, 博士, 从事河口重金属地球化学方面的研究, (E-mail) luhl@xmu.edu.cn.

潜在的威胁,已成为当前研究的热点之一<sup>[1-3]</sup>。由于受河口环境样品尤其是水体基体化学组成复杂、重金属在环境中超低浓度等因素的综合影响,重金属离子一般不能直接进样分析,而需经过样品预处理、富集、分离、净化等过程后再进行分析仪器检测。分离和富集重金属的方法主要基于共沉淀<sup>[4]</sup>,固-液萃取<sup>[5]</sup>,溶剂提取<sup>[6]</sup>以及色谱法<sup>[7]</sup>等方法,传统的液-液萃取虽已广泛有效地用于痕量金属离子的富集,但因处理样品量大,操作程序较繁,使用大量的高挥发性、毒性和可燃性的有机溶剂,造成环境污染和易引发安全事故,开发高选择性、高吸附容量、环境友好的吸附剂正在成为吸附法研究的新方向。

纳米微粒具有大的比表面积,表面原子周围缺少相邻的原子,具有不饱和性,易与其他原子相结合而稳定下来<sup>[4,7]</sup>,可在较短时间内达到吸附平衡,是进行痕量元素分析的较为理想的分离富集材料,国内外研究者近年来已将其应用于改进和提高环境样品中金属元素测定或形态分析的技术性能<sup>[8-10]</sup>。近年来随着电感耦合等离子体-质谱分析技术的发展,其高灵敏度,元素相互之间干扰少,可实现多元素同时在线分析等优越特性,使其成为分析重金属的主要工具<sup>[11-14]</sup>。

本实验的目的是以锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  作吸附剂,应用 ICP-MS 为检测手段,研究几种痕量重金属离子 ( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ ) 在纳米  $\text{TiO}_2$  的分离与富集行为;探讨了主要环境因素对分析结果的影响,优化实验条件,并应用于河口环境样品的测试分析,为快捷、准确批量测试河口环境样品中的重金属提供技术支持。

## 1 实验仪器与样品

### 1.1 仪器及主要工作参数

Aglient7500a 型 ICP-MS (美国安捷伦公司) Milli Q 超纯水处理系 (美国 Millipore 公司) Mars-5 型微波消解系统 (美国 CEM 公司)。

仪器工作条件为: RF 功率 1 300 W; 采样深度 3.9 m; 辅助气 ( $\text{Ar}$ ) 流速:  $1.5 \text{ L min}^{-1}$ , 雾化气 ( $\text{Ar}$ ) 流速  $0.9 \text{ L min}^{-1}$ , 雾化室温度  $2^\circ\text{C}$ ; 采样锥: 1.0 mm Ni; 截取锥: 0.8 mm Ni. 样品提升速度: 0.3 rps, 蠕动泵 0.1 rps。

### 1.2 试剂和标准溶液

内标元素混合溶液 ( $\text{In}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Re}$ ):  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (美国安捷伦公司); 多元素混合标准液 ( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ ):  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (美国安捷伦公司);  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  单元素标准溶液 (国家标准物质研究中心)。用优级纯  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$  配成  $1.00 \text{ g L}^{-1}$  储备液,实验时用去离子水稀释至所需浓度;各种干扰离子的标准溶液按常规方法配成  $1.00 \text{ g L}^{-1}$  储备液。优级纯硝酸,过氧化氢,氢氟酸。纳米级钛白粉 (锐钛矿晶型,粒径 60 nm,上海江沪钛白化工制品有限公司)。标准水系沉积物样品 (GBW 07310) 购置于国家标准物质研究中心。

### 1.3 环境样品

河口沉积物样品和海水样品于 2009 年 10 月 13 日取自厦门九龙江口。沉积物样品冷冻干燥,玛瑙研钵研磨后过 100 目分样筛。

## 2 实验方法

### 2.1 样品处理和固相萃取柱的准备

称取 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 沉积物于聚四氟乙烯微波消解罐中,加硝酸 3 mL,再 2 mL 过氧化氢 (30%), 1 mL 氢氟酸进行微波消解。冷却至室温,用去离子水少量多次洗涤消化罐,洗液合并于 50 mL 容量瓶中,定容,摇匀备用。海水过 Millipore 0.22 mm 滤膜备用。

称量 25 mg 纳米  $\text{TiO}_2$  装入自制的石英微型柱 ( $50 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm i.d.}$ ) 中,柱子两端用细玻璃纤维填塞。柱子使用前用酸 (或碱) 及去离子水冲洗柱子并用缓冲溶液将柱子调至适当的 pH 值。

### 2.2 样品 pH 值调节与离子分析

溶液的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  离子 pH 值调节: 当 pH 值为 1~2 时,用  $\text{KCl}/\text{HCl}$  调节离子溶液 pH 值,当 pH 值为 4~6 时,用  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$  缓冲液调节,当 pH 值为 8~10 时用  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  缓冲液调节 pH 值。取该溶液 (离子浓度各  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) 20 mL,流速  $2.0 \text{ mL min}^{-1}$ ,使溶液通过活化的萃取柱。去离子水净化,以一定浓度的  $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$  作为洗脱剂。洗脱液用 ICP-MS 测定金属离子含量。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 pH 值对重金属离子吸附的影响

在固相萃取中 pH 值是重要的影响因素. 为了考察 pH 值对纳米 TiO<sub>2</sub> 上对金属离子吸附能力影响, 将储备溶液稀释为 25 μg L<sup>-1</sup>, 取 20 mL 按 2.4 方法调节的不同 pH 值溶液, 流速 2.0 mL min<sup>-1</sup>, 金属离子被纳米 TiO<sub>2</sub> 吸附的效果如图 1 所示. 由图 1 可看出, 金属离子的回收率随 pH 值的增加而增大, 当 pH 值 > 7.0 时, 各金属离子有较好的回收率, pH 值 < 6.0 时回收率较差. 为了同时更好的分离与回收重金属离子, 本研究选择 pH 值为 8.0.

由于纳米 TiO<sub>2</sub> 微粒具有大的比表面积, 表面原子配位不足, 有较强的吸附能力. 当 pH 值较高时, TiO<sub>2</sub> 表面迅速被 OH<sup>-</sup> 覆盖, 使其表面失去电中性而带负荷, 故可依靠静电作用将溶液中的带正电的重金属离子吸附到其表面上. 已有的研究表明 TiO<sub>2</sub> 等电点 (isoelectric point) 时介质的 pH 值是 6.2, 理论上, pH 值大于纳米微粒的等电点, 则金属阳离子被吸附. 本研究的结果与该理论符合<sup>[12]</sup>.

#### 3.2 洗脱条件对重金属离子吸附的影响

洗脱条件对分析结果有重要的影响, 由图 1 可看出在强酸性条件下重金属离子很少在纳米 TiO<sub>2</sub> 上吸附, 本实验选择强酸 HNO<sub>3</sub> 和 HCl 洗脱剂, 考察不同洗脱体积对目标重金属回收率的影响, 结果如表 1 所示. 从表 1 可知, 选择 2.0 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 在洗脱体积为 10 mL 时, 各目标金属均有较满意的回收率 (R > 95%) 因此实验选择 2.0 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 淋洗体积为 10 mL 作为洗脱条件.

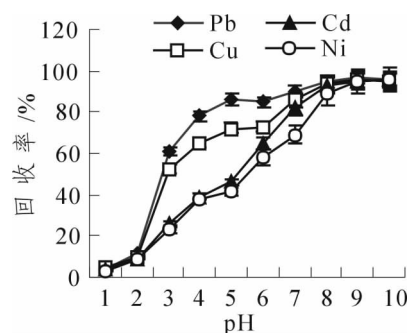


图 1 pH 值对重金属离子回收率 (%) 的影响  
Figure 1 Effects of pH on the recovery (%) of heavy metal ions

表 1 洗脱剂 (HNO<sub>3</sub> 和 HCl) 浓度和淋洗体积对目标金属回收率的影响 (样品体积 20 mL, pH = 8)

Tbale 1 Effects of volume and concentration of HNO<sub>3</sub> and HCl on the recovery of heavy metal ions

淋洗液浓度	淋洗体积/mL	回收率/%			
		Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
0.5 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	10	87 ± 4	91 ± 3	82 ± 4	91 ± 2
	20	88 ± 4	93 ± 2	81 ± 4	88 ± 3
1.0 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	10	92 ± 2	93 ± 2	90 ± 3	89 ± 3
	20	93 ± 3	92 ± 2	92 ± 2	92 ± 2
2.0 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	10	95 ± 1	101 ± 2	97 ± 2	98 ± 1
	20	93 ± 2	97 ± 2	101 ± 2	96 ± 2
0.5 mol L <sup>-1</sup> HCl	10	86.5 ± 5	87 ± 4	82 ± 3	86 ± 3
	20	85 ± 3	88 ± 4	83 ± 4	84 ± 3
1.0 mol L <sup>-1</sup> HCl	10	87 ± 2	91 ± 2	89 ± 3	90 ± 2
	20	89 ± 3	92 ± 3	90 ± 2	90 ± 3
2.0 mol L <sup>-1</sup> HCl	10	94 ± 2	93 ± 2	94 ± 2	94 ± 2
	20	93 ± 2	95 ± 1	99 ± 1	94 ± 2

#### 3.3 流速对重金属离子吸附的影响

样品过柱流速是重金属离子在纳米 TiO<sub>2</sub> 上吸附的重要参数. 本实验在优化条件下 (Ph = 8, 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 为洗脱剂), 对不同流速 (1 ~ 6 mL min<sup>-1</sup>) 下金属离子 (样品溶液 20 mL, 目标金属离子浓

度  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ) 回收率进行考察, 结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 流速大于  $2 \text{ mL min}^{-1}$  时, Ni 的回收率下降 ( $< 87\%$ ), 而流速小于  $2 \text{ mL min}^{-1}$  各个目标元素均有比较满意的回收率, 因此本实验选择流速为  $2 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 3.4 样品体积对重金属离子吸附的影响

试验样品体积是评价纳米  $\text{TiO}_2$  上对金属离子富集能力, 衡量吸附剂的优劣的参数之一<sup>[8,13]</sup>. 本实验测定了 (目标金属离子浓度  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ , 洗脱剂为  $10 \text{ mL } 2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ) 不同试样体积 ( $10 - 750 \text{ mL}$ ) 对目标金属离子回收率的影响, 结果如图 3 所示. 从图 3 可看出, 目标金属离子的回收率随试样体积增加而下降, 当试样体积大于  $500 \text{ mL}$  时, 不能满足同时回收各目标金属离子. 富集系数为富集前体积与富集后体积之比, 因此对于选择  $10 \text{ mL}$  洗脱剂而言, 本实验同时测定溶液体系中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  离子的富集系数为 50 倍.

### 3.5 外源离子对重金属离子吸附的影响

由于环境样品成分复杂, 分离测定目标金属离子时常伴随外源离子的干扰<sup>[13,14]</sup>. 本实验考察了河口环境中常见的干扰离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 对同时测定  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的影响, 实验过程将不同浓度外源离子加入到  $20 \text{ mL } 25 \mu\text{g L}^{-1}$  分析物溶液中, 考察其最大允许加入量, 结果列于表 2 中. 从表 2 可知, 在外源离子大量存在下 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  离子浓度大于  $2500 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  离子浓度大于  $500 \mu\text{g mL}^{-1}$   $\text{Mn}^{2+}$ ), 目标金属的回收率均在  $90\%$  以上. 外源离子对目标金属影响较小, 其原因可能是纳米  $\text{TiO}_2$  吸附剂对价电子构型饱和的离子作用力很小以及使用 ICP-MS 进行质谱测定时, 可在极短时间内对分析物质荷比 ( $m/z$ ) 进行高速扫描, 容易对多元素成分进行同时灵敏测定<sup>[9,12,13]</sup>.

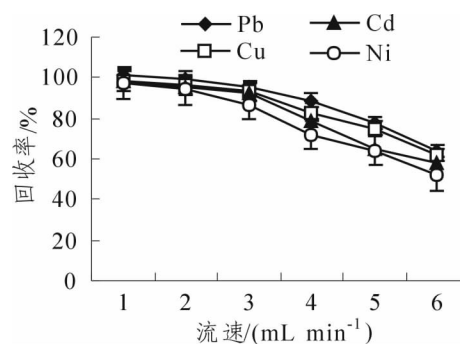


图 2 流速对重金属离子回收率 (%) 的影响

Figure 2 Effects of flowing velocity on the recovery (%) of heavy metal ions

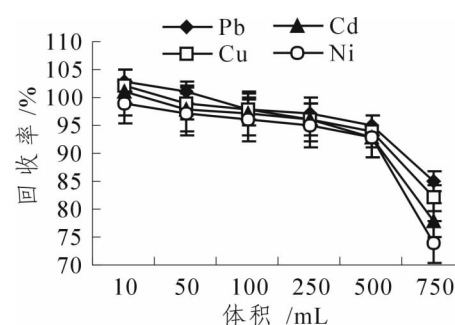


图 3 体积值对重金属离子回收率 (%) 的影响

Figure 3 Effects of volume on the recovery (%) of heavy metal ions

表 2 外源离子添加对测定目标金属离子回收率的影响 ( $\text{pH} = 8$ , 洗脱液:  $10 \text{ mL } 2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ,  $n = 3$ )

Table 2 Effects of adding ions on the recovery of heavy metal ions ( $\text{pH} = 8$ , eluent:  $10 \text{ mL of } 2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ,  $n = 3$ )

添加浓度 / ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )		回收率 / %			
		Pb	Ni	Cu	Cd
$\text{Na}^+$	2 500	$98 \pm 2$	$90 \pm 4$	$96 \pm 1$	$94 \pm 3$
$\text{K}^+$	2 500	$98 \pm 2$	$92 \pm 2$	$94 \pm 3$	$93 \pm 2$
$\text{Ca}^{2+}$	500	$96 \pm 3$	$90 \pm 4$	$97 \pm 1$	$91 \pm 1$
$\text{Mg}^{2+}$	500	$98 \pm 1$	$95 \pm 2$	$98 \pm 2$	$90 \pm 3$
$\text{Zn}^{2+}$	500	$96 \pm 4$	$94 \pm 1$	$96 \pm 2$	$92 \pm 2$
$\text{Mn}^{2+}$	500	$98 \pm 2$	$92 \pm 3$	$96 \pm 1$	$94 \pm 2$
$\text{Cu}^{2+}$	100	—	$96 \pm 2$	$97 \pm 2$	$95 \pm 3$
$\text{Cd}^{2+}$	50	$96 \pm 2$	—	$94 \pm 3$	$92 \pm 1$
$\text{Pb}^{2+}$	50	$94 \pm 3$	$94 \pm 2$	—	$93 \pm 2$
$\text{Ni}^{2+}$	100	$96 \pm 3$	$97 \pm 1$	$96 \pm 3$	—
$\text{Cl}^-$	2 500	$99 \pm 2$	$96 \pm 2$	$98 \pm 1$	$96 \pm 4$
$\text{SO}_4^{2-}$	250	$98 \pm 1$	$94 \pm 3$	$95 \pm 3$	$94 \pm 2$

### 3.6 饱和吸附容量

将  $20 \text{ mg}$  纳米  $\text{TiO}_2$  置于过量目标金属离子溶液中 ( $10 \text{ mg}$ ,  $50 \text{ mL}$ ), 振荡  $10 \text{ min}$ , 静置  $30 \text{ min}$ , 离

心, 稀释, 测定上层清液中目标金属离子浓度。当纳米 TiO<sub>2</sub> 吸附已达饱和时, 测定洗脱液中目标金属离子的浓度, 计算得到纳米 TiO<sub>2</sub> 对 Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 的静态饱和吸附容量 Q<sub>s</sub> 分别为 16.2 ± 0.4, 9.7 ± 0.8, 12.6 ± 0.6 和 8.5 ± 1.1 mg g<sup>-1</sup>。

### 3.7 方法检出限和精密度

在本实验优化条件下, 用 20 mL 1% HNO<sub>3</sub> 优级纯空白溶液过柱, 重复测定目标元素 11 次, 检测限 (DL = 3σ/A) 为 3 倍标准偏差 (σ) 除以工作曲线斜率 (A)。精密度采用优化后的实验条件 (目标离子浓度 25 μg mL<sup>-1</sup>, pH = 8, 过柱流速 2 mL min<sup>-1</sup>), 测定 7 次, 得相对标准偏差 R. S. D., 在样品中加入质量标准溶液, 测定并计算出元素加标回收率, 结果见表 3。

表 3 方法的检出限和精密度

Table 3 Precision and detection limit values of the method used in the study

	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
回收率 /%	101 ± 2	98 ± 1	99 ± 1	97 ± 1
标准偏差 R. S. D. /%	1.2	0.9	0.8	1.1
检出限 DL/ (μg L <sup>-1</sup> )	0.02	0.01	0.01	0.02

### 3.8 实际样品测定

应用标准水系沉积物 (GBW07310) 处理溶液于本法检验该方法的精确性, 结果如表 4 所示。分析结果表明本实验方法实测值与标准值吻合很好。

表 4 应用本法测定标准物质 (GBW07310) 中目标重金属的含量 (n = 3)

Table 4 Heavy metal contents in certified reference material (GBW07310, n = 3)

元 素	标准值/ (μg L <sup>-1</sup> )	测定值/ (μg L <sup>-1</sup> )	回收率
Cu <sup>2+</sup>	22.6 ± 0.2	22.8 ± 0.3	101
Cd <sup>2+</sup>	1.12 ± 0.01	1.08 ± 0.01	97
Pb <sup>2+</sup>	27.0 ± 0.3	26.5 ± 0.4	98
Ni <sup>2+</sup>	30.0 ± 0.3	28.8 ± 0.4	96

应用本方法将实际沉积物和海水的处理溶液按照实验步骤进行吸附和洗脱实验, 结果见表 5。样品的标准加入实验的回收率在 94% ~ 101% 之间, 结果令人满意, 表明建立的实验方法可应用于环境样品的富集检测。

表 5 应用本方法实测环境样品中重金属含量 (n = 3)

Table 5 Heavy metal ions in the sediment and seawater samples (n = 3)

分析元素	加入值/ (μg L <sup>-1</sup> )	海 水		沉积物	
		测定值/ (μg L <sup>-1</sup> )	回收率/%	测定值/ (μg L <sup>-1</sup> )	回收率/%
Pb	0	18.7 ± 0.4	—	114.6 ± 3.2	—
	10	28.4 ± 0.6	99 ± 1	120.8 ± 3.7	97 ± 3
	20	39.1 ± 1.1	101 ± 3	131.9 ± 3.9	98 ± 1
Cd	0	0.05 ± 0.001	—	0.12 ± 0.002	—
	1	1.06 ± 0.02	101 ± 2	1.09 ± 0.02	98 ± 2
	2	2.02 ± 0.03	98 ± 2	2.03 ± 0.04	96 ± 3
Cu	0	5.9 ± 0.1	—	29.3 ± 0.5	—
	10	15.5 ± 0.3	98 ± 1	38.1 ± 0.7	97 ± 2
	20	26.1 ± 0.6	101 ± 3	47.3 ± 0.9	96 ± 1
Ni	0	4.6 ± 0.1	—	69.3 ± 1.7	—
	10	14.0 ± 0.4	96 ± 2	77.7 ± 2.1	95 ± 2
	20	23.3 ± 0.7	95 ± 3	83.9 ± 2.3	94 ± 3

## 4 结 论

环境样品分析中, 需要进行分离和富集, 以除去干扰元素、富集待测元素, 提高测定的灵敏度和选

择性。纳米  $\text{TiO}_2$  具有高的比表面积, 表面原子周围缺少相邻的原子, 易与其他原子相结合而稳定下来, 使得纳米材料对许多金属离子具有很强的吸附能力, 并能在较短的时间内达到吸附平衡, 且吸附容量大, 是一种较为理想的分离富集金属元素的材料。实验中建立了纳米  $\text{TiO}_2$  分离富集 ICP-MS 测定水体与沉积物痕量重金属元素的方法。方法具有操作简捷、准确, 试剂用量少, 本底低的优点, 可用于河口水体与沉积物痕量元素测试分析。今后的研究可将纳米  $\text{TiO}_2$  固相萃取技术与流动注射技术联用实现操作自动化, 开发选择性更好的纳米  $\text{TiO}_2$  萃取体系, 扩展分析应用领域。

### 参考文献 (Reference):

- [1] Tan Cai-yun, Lin Yu-man, Chen Zu-liang. The use of *Eichhornia crassipes* for the removal of heavy metals from aqueous solutions [J]. *Journal of Subtropical Resources and Environment*, 2009, 4 (1): 47-52. [谭彩云, 林玉满, 陈祖亮. 凤眼莲净化水中重金属的研究 [J]. 亚热带资源与环境学报, 2009, 4 (1): 47-52.]
- [2] Wang Chu-sheng, Huang Fa-ming, Yu Dong-sheng, et al. The suitability assessment of mangrove coastal reclamation [J]. *Journal of Subtropical Resources and Environment*, 2010, 15 (1): 62-67. [王初升, 黄发明, 于东升, 等. 红树林海岸围填海适宜性的评估 [J]. 亚热带资源与环境学报, 2010, 15 (1): 62-67.]
- [3] Kasuya M, Teranishi H, Aoshima K, et al. Water pollution by cadmium and the onset of Itai-itai disease [J]. *Water Science & Technology*, 1992, 25 (11): 149-156.
- [4] Krishna P G, Gladis J M, Rambabu U, et al. Preconcentrative separation of chromium (VI) species from chromium (III) by coprecipitation of its ethyl xanthate complex onto naphthalene [J]. *Talanta*, 2004, 63 (3): 541-546.
- [5] Gil R A, Cerutti S, Gasquez J A, et al. Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of on-line sorption on activated carbon to ETAAS determination [J]. *Talanta*, 2006, 68 (4): 1065-1070.
- [6] Karosi R, Andruch V, Posta J, et al. Separation of chromium (VI) using complexation and its determination with GFAAS [J]. *Microchemical Journal*, 2006, 82 (1): 61-65.
- [7] Tang A N, Jiang D Q, Jiang Y, et al. Cloud point extraction for high-performance liquid chromatographic speciation of Cr (III) and Cr (VI) in aqueous solutions [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1036 (2): 183-188.
- [8] Ghambariana M, Khalili-Zanjania M R, Yaminia Y, et al. Preconcentration and speciation of arsenic in water specimens by the combination of solidification of floating drop microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2010, 81 (1): 197 - 201.
- [9] Ren Y, Fan Z, Wang J. Speciation analysis of chromium in natural water samples by electrothermal atomic absorbance spectrometry after separation/preconcentration with nanometer-sized zirconium oxide immobilized on silica gel [J]. *Microchimica Acta*, 2007, 158 (3): 227-231.
- [10] Sharma R K, Pant P. Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163 (1): 295-301.
- [11] Caumette C, Lienemann C P, Merdignac I, et al. Fractionation and speciation of nickel and vanadium in crude oils by size-exclusion chromatography-ICP MS and normal phase HPLC-ICP MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25, 1123-1129.
- [12] Liu Yan, Liang Pei, Guo Li, et al. Study on the absorption behavior of heavy metal ions on nanometer  $\text{TiO}_2$  supported on silica gel [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63 (4): 312-316. [刘艳, 梁沛, 郭丽, 等. 负载型纳米二氧化钛对重金属离子吸附性能的研究 [J]. 化学学报, 2005, 63 (004): 312-316.]
- [13] Wang Jing-lin, Liu Guo-hong, Zhang Xin-rong. Solid-phase extraction of heavy metal ions in snow water on nanometer  $\text{TiO}_2$  hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2004, 32 (008): 1006-1010. [王璟琳, 刘国宏, 张新荣. 纳米  $\text{TiO}_2$  固相萃取电感耦合等离子体质谱法测定雪水中的痕量金属离子 [J]. 分析化学, 2004, 32 (008): 1006-1010.]
- [14] Huang Bei, Ma Xiao-guo. Application of nanomaterials in analysis of heavy metal ions in environmental sample [J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2006, 13 (005): 6-10. [黄蓓, 马晓国. 纳米材料在环境样品重金属分析中的应用 [J]. 广东微量元素科学, 2006, 13 (005): 6-10.]

(责任编辑: 钟菱芳)